

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :
(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

2 516 017

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21) **N° 82 18916**

(54) Pellicule stratifiée rétractable à chaud.

(51) Classification internationale (Int. Cl. 3). B 32 B 27/28, 7/10; B 65 D 65/40.

(22) Date de dépôt 10 novembre 1982.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : JP, 11 novembre 1981, n° 180734/81.

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 19 du 13-5-1983.

(71) Déposant : Société dite : KUREHA KAGAKU KOGYO KK. — JP.

(72) Invention de : Masaki Ohya, Yoshiharu Nishimoto et Kengo Yamazaki.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Plasseraud,
84, rue d'Amsterdam, 75009 Paris.

Pellicule stratifiée rétractable à chaud.

La présente invention concerne une pellicule stratifiée rétractable à chaud.

Plus particulièrement, l'invention concerne une pellicule stratifiée rétractable à chaud présentant d'excellentes propriétés de résistance à l'huile et au délaminateur et de résistance à la déchirure de la partie soudée ou de son voisinage sous l'effet de la rétraction à chaud (cette propriété étant appelée ci-après résistance des soudures thermiques) et notamment une pellicule stratifiée rétractable à chaud ayant d'excellentes propriétés d'étanchéité aux gaz, de résistance à l'huile et de résistance des soudures thermiques qui comprend une couche interne faite d'une résine étanche aux gaz qui est un copolymère de chlorure de vinylidène ou un copolymère d'éthylène et d'alcool vinylique, une couche externe (A) d'une résine qui est un copolymère (I) d'éthylène et d' α -oléfine ayant une densité de 0,900 à 0,950 et un point de fusion cristalline de 110 à 130°C ou un mélange de plus de 20 % en poids du copolymère (I) et de moins de 80 % en poids d'un copolymère (II) d'éthylène et d'acétate de vinyle ayant un point de fusion cristalline de 80 à 103°C, et les autres couches (B) faites d'une résine qui est une matière réticulée formée à partir d'un polymère choisi parmi le groupe constitué par le copolymère (I), le copolymère (II) et un mélange du copolymère (I) et du copolymère (II), par exposition du polymère à un rayonnement ionisant, avec deux couches adhésives disposées entre la couche interne et les couches externes (A) et (B).

Pour emballer les aliments de formes inégales et irrégulières, tels que les aliments gras comme les viandes fraîches, les viandes transformées et les fromages, il est très simple et pratique d'utiliser une matière d'emballage rétractable à chaud. Comme l'aliment ainsi emballé

peut être conservé pendant une durée prolongée, il est nécessaire que la matière d'emballage rétractable à chaud présente non seulement l'étanchéité aux gaz, mais également une résistance à l'huile et une résistance des soudures
5 thermiques. Dans le cas de l'emballage puis de la stérilisation d'aliments gras, on a fréquemment observé une rupture de la pellicule de matière ramollie sous l'effet des graisses et de la chaleur lors de la rétraction serrée ainsi qu'une rupture de la pellicule de matière dans la partie
10 soudée ou à son voisinage sous l'effet de l'effort de rétraction à chaud exercé lors de la stérilisation.

Par conséquent, on recherche beaucoup dans le domaine de l'emballage industriel des aliments une pellicule rétractable à chaud présentant non seulement une étanchéité aux gaz, mais également une résistance à l'huile et une résistance des soudures thermiques.

A ce jour, comme pellicule rétractable à chaud étanche aux gaz, on connaît de façon générale une pellicule unique d'un copolymère de chlorure de vinylidène (appelé ci-après co-PVD), une pellicule stratifiée composée d'une couche d'un copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle (appelé ci-après EVA), d'une couche du copolymère de chlorure de vinylidène et d'une autre couche du copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle décrite dans le brevet
25 CA n° 982 923 (appelée ci-après EVA/co-PVD/EVA) ; une pellicule stratifiée constituée d'une couche d'EVA, d'une couche de co-PVD et d'une couche obtenue par exposition d'une couche d'EVA à un rayonnement ionisant, et une pellicule stratifiée constituée d'une couche d'EVA, d'une couche
30 d'un copolymère d'éthylène et d'alcool vinylique et d'une couche obtenue par exposition d'une couche d'EVA à un rayonnement ionisant, les deux dernières ayant été décrites dans la demande de brevet non examinée JA n° 47-34565 (1972).

La pellicule constituée d'une couche unique de
35 co-PVD a l'inconvénient de poser des problèmes d'hygiène

indésirables par suite de la migration d'un plastifiant ou d'un stabilisant qu'elle contient dans l'aliment emballé d'une telle pellicule, selon la nature des aliments embal-lés, et de se transformer sous une forme ne convenant pas

5 à la conservation d'un aliment par suite de la diminution de l'étanchéité aux gaz due à la quantité relativement im-portante d'additifs que la pellicule doit contenir pour conserver sa résistance mécanique aux températures atmos-phériques basses.

10 La pellicule stratifiée composée d'EVA/co-PVD/ EVA est supérieure à la pellicule en une seule couche de co-PVD en ce que son étanchéité aux gaz diminue moins par suite de la quantité plus faible d'additifs qu'elle contient car les couches extérieures d'EVA ont une résistance méca-nique plus élevée à basse température, cependant l'EVA a 15 une faible résistance à l'huile.

Bien que la demande de brevet non examinée JA n° 47-34565 (1972) précitée décrive un procédé efficace pour améliorer l'extensibilité et la résistance à l'huile 20 de la pellicule stratifiée dont l'une des deux couches ex-ternes est une couche d'EVA réticulé obtenue par exposition d'une couche d'EVA à un rayonnement ionisant, l'autre des couches externes n'a pas été traitée par le rayonnement io-nisant par crainte d'une décomposition du co-PVD ou du co- 25 polymère d'éthylène et d'alcool vinylique de la couche in-terne lorsque les couches stratifiées sont exposées au rayonnement ionisant.

On recherche donc beaucoup dans le domaine de l'emballage des aliments une pellicule rétractable à chaud 30 ayant d'excellentes propriétés de résistance à l'huile et d'étanchéité aux gaz.

Pour obtenir une pellicule d'emballage ayant une excellente résistance à l'huile, il est préférable d'u-tiliser pour les deux couches externes un polymère ayant 35 une excellente résistance à l'huile, par exemple une poly-

α-oléfine ayant un point de fusion cristalline supérieur à 110°C, cependant une poly-α-oléfine ayant un point de fusion cristalline supérieur à 110°C a une mauvaise extensibilité et par conséquent la pellicule stratifiée formée par simple stratification d'une couche classique de poly-α-oléfine avec une couche de co-PVD ou une couche d'un copolymère d'éthylène et d'alcool vinylique ne peut pas être facilement étirée uniformément et il est difficile d'obtenir une pellicule rétractable à chaud selon un tel procédé.

Le but de l'invention est donc de fournir une pellicule rétractable à chaud ayant d'excellentes propriétés de résistance à l'huile et de résistance des soudures thermiques et éventuellement étirable de façon uniforme.

La figure unique annexée montre la gamme de composition du copolymère (III) d'éthylène et d'acétate de vinyle, l'axe des ordonnées correspondant à l'indice de fluidité du copolymère (g/10 min) et l'axe des abscisses correspondant à la teneur (% en poids) de motifs d'acétate de vinyle dans le copolymère.

L'invention va maintenant être décrite de façon détaillée.

L'invention concerne une pellicule stratifiée rétractable à chaud comprenant une couche étanche aux gaz comme couche interne, une couche d'une résine contenant au moins 20 % en poids d'un copolymère d'éthylène et d'α-oléfine ayant un point de fusion cristalline de 110 à 130°C comme couche externe (A), une couche réticulée par exposition à un rayonnement comme couche externe (B) et une couche adhésive sur les deux côtés de la couche interne. Plus précisément, la pellicule stratifiée rétractable à chaud ayant d'excellentes propriétés d'étanchéité aux gaz, de résistance à l'huile et de résistance des soudures thermiques, comprend une couche interne faite d'une résine étanche aux gaz qui est un copolymère de chlorure de vinylidène ou un copolymère d'éthylène et d'alcool vinylique, une cou-

che externe (A) faite d'une résine qui est un copolymère (I) d'éthylène et d' α -oléfine ayant une densité de 0,900 à 0,950 et un point de fusion cristalline de 110 à 130°C ou un mélange de plus de 20 % en poids du copolymère (I) et de 5 moins de 80 % en poids d'un copolymère (II) d'éthylène et d'acétate de vinyle ayant un point de fusion cristalline de 80 à 103°C, les autres couches externes (B) étant faites d'une résine qui est une matière réticulée formée à partir d'un polymère choisi dans le groupe constitué par le copolymère (I), le copolymère (II) et le mélange du copolymère (I) et du copolymère (II) par exposition du polymère à un rayonnement ionisant, et deux couches adhésives déposées entre la couche interne et les couches externes (A) et (B).

La caractéristique de la pellicule stratifiée 15 multicouche selon l'invention est que la couche externe (A) comprend un copolymère (I) d'éthylène et d'une α -oléfine ayant un point de fusion cristalline déterminé ou un mélange du copolymère (I) et du copolymère (II) dans un rapport de mélange déterminé, et en ce que la couche externe (B) 20 comprend un polymère réticulé obtenu par exposition d'une couche d'un polymère choisi parmi le groupe constitué par le copolymère (I), le copolymère (II) et le mélange de copolymère (I) et de copolymère (II) à un rayonnement ionique.

Comme la couche externe (A) de la présente invention contient un copolymère d'éthylène et d'une α -oléfine ayant un point de fusion cristalline élevé, elle a une excellente propriété de résistance à l'huile et de résistance des soudures thermiques et comme l'autre couche externe (B) est faite d'un polymère réticulé, elle a d'excellentes propriétés d'extensibilité et de résistance à l'huile.

Le copolymère (I) ayant un point de fusion cristalline de 110 à 130°C, une densité de 0,900 à 0,950 dans la présente invention, est un copolymère d'éthylène et d'une α -oléfine ayant 4 à 18 atomes de carbone tel que le 35 butène-1, le pentène-1, le 4-méthyl pentène-1, l'hexène-1,

l'octène-1 et similaires, et sa teneur en motifs d' α -oléfine est de 1,0 à 30 % en poids. Le copolymère (I) appartient au type de polyoléfines appelées LLDPE (polyéthylène bas poids moléculaire linéaire) obtenues par polymérisation 5 de l'éthylène en présence d'un catalyseur constitué principalement d'un métal de transition.

Comme copolymère (I) commercialisé et utilisable, on emploie l'ULTZEX[®], le NEOZEX[®] (tous deux fabriqués par MITSUI Petrochem. Company) et le DOWLEX[®] (fabriqué par 10 Dow Chem. Company).

Le copolymère (I) peut être utilisé isolément pour préparer la couche externe (A), cependant pour améliorer l'extensibilité de la couche externe (A), le copolymère (I) est de préférence mélangé avec le copolymère (II). Dans 15 ce cas, il est nécessaire d'utiliser un copolymère (II) ayant un point de fusion cristalline de 80 à 103°C en une quantité inférieure à 80 % en poids du mélange.

Pour préparer la couche externe (B), on traite un polymère choisi parmi le groupe constitué par le copolymère (I), le copolymère (II) et les mélanges de copolymère (I) et de copolymère (II), par exposition à un rayonnement ionisant pour réticuler le polymère choisi. Le traitement par le rayonnement ionisant améliore l'extensibilité et la résistance à la chaleur du copolymère (I) et du mélange de 25 copolymère (I) et de copolymère (II). Le rapport de mélange du copolymère (I) et du copolymère (II) peut être choisi librement. Dans ce cas, non seulement le mélange du copolymère (I) et du copolymère (II), mais également le copolymère (II) lui-même ont une résistance thermique suffisante 30 pour être utilisée isolément car ils ont été réticulés.

Le copolymère (II) que l'on préfère du point de vue de la résistance à la chaleur et de la résistance des soudures thermiques présente un indice de fluidité de 0,2 à 4,0 (unité : g/10 min) et une teneur en motifs d'acétate 35 de vinyle de 3 à 12 % en poids, cette teneur étant comprise

dans une gamme heptagonale représentée dans un plan où l'indice de fluidité est pris comme ordonnées et la teneur en motifs d'acétate de vinyle (% en poids) est prise comme abscisses, les sommets de l'heptagone comme illustré par la figure étant A(3 ; 0,2), B(12 ; 0,2), C(12 ; 0,5), D(9 ; 0,5), E(5 ; 2,0), F(5 ; 4,0) et G(3 ; 4,0).

La réticulation effectuée pour améliorer l'extensibilité et la résistance à la chaleur de la couche externe (B) est effectuée par exposition de la couche telle qu'elle a été préparée à un rayonnement ionisant tel qu'un faisceau d'électrons, des rayons ultraviolets et similaires.

L'indice de fluidité du polymère est mesuré selon la méthode des normes industrielles japonaises (JIS) K-6730/1973, et le point de fusion cristalline du polymère est déterminé par emploi d'un calorimètre différentiel à balayage (modèle IB, fabriqué par Perkin Elmer Company).

Le copolymère de chlorure de vinylidène selon l'invention est un copolymère comprenant 65 à 95 % en poids de motifs de chlorure de vinylidène et 35 à 5 % en poids d'au moins un type de monomères à insaturation oléfinique copolymérisables avec le chlorure de vinylidène. Comme monomères à insaturation oléfinique copolymérisables avec le chlorure de vinylidène, on peut mentionner par exemple le chlorure de vinyle, l'acrylonitrile, un acrylate d'alcoyle en C_1 à C_{18} et similaires. Parmi les divers copolymères de chlorure de vinylidène, le copolymère de chlorure de vinylidène et de chlorure de vinyle est le plus courant. On peut mélanger au co-PVD, un ou plusieurs plastifiants, stabilisants et autres additifs bien connus. Le copolymère d'éthylène et d'alcool vinylique est un copolymère contenant 20 à 80 moles % de motifs d'éthylène et ayant un degré de saponification supérieur à 50 moles %. Comme à l'origine, une poly- α -oléfine a une mauvaise compatibilité avec le co-PVD, le stratifié constitué d'une couche de poly- α -oléfine et d'une couche de co-PVD s'exfolie facilement. En

particulier, il existe de nombreux cas dans le domaine d'emploi de la pellicule stratifiée selon l'invention où il est nécessaire de plonger l'aliment emballé dans de l'eau chaude pendant une période prolongée pour en effectuer la stérilisation et par conséquent les couches adhérant faiblement entre elles s'exfolient souvent, ce qui nuit à l'aspect des aliments emballés.

Par conséquent, dans l'invention, il est nécessaire d'avoir une couche adhésive puissante de chaque côté de la couche interne pour éviter l'exfoliation des couches. Comme couche adhésive, on emploie une polyoléfine modifiée par un acide carboxylique ou un copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle (EVA). On préfère en particulier un EVA contenant 13 à 25 % en poids de motifs d'acétate de vinyle ou un mélange dérivant de plusieurs EVA ayant une teneur en motifs d'acétate de vinyle ajustée entre 13 et 25 % en poids. L'épaisseur de la couche adhésive est généralement de 1 à 3 µm.

Dans la pellicule multistratifiée selon l'invention, l'épaisseur de la couche externe est de préférence supérieure à 18 % de l'épaisseur totale de la pellicule multistratifiée sans distinction de (A) et de (B). Le copolymère (I) d'éthylène et d' α -oléfine et le copolymère (II) d'éthylène et d'acétate de vinyle qui constituent la couche externe (A) ou la couche externe (B) peuvent être dans les gammes revendiquées semblables ou différents par la nature, le rapport de mélange et l'épaisseur. Cependant, dans le cas où l'épaisseur est inférieure à 18 % de l'épaisseur totale de la pellicule stratifiée, il risque de se poser des problèmes de résistance à l'huile et de résistance des soudures thermiques.

Pour obtenir l'étanchéité aux gaz, il est nécessaire que la couche interne ait une épaisseur supérieure à 2 µm, cependant l'épaisseur de la couche interne est de préférence inférieure à 30 % de l'épaisseur totale de la

pellicule stratifiée car si elle est supérieure à 30 %, on risque une diminution de la résistance mécanique de la pellicule stratifiée. L'épaisseur totale de la pellicule stratifiée couramment utilisée est comprise dans une gamme de
5 20 à 120 µm.

La pellicule stratifiée selon l'invention peut être préparée selon des procédés généralement bien connus. On prépare la pellicule stratifiée cylindrique (pellicule stratifiée tubulaire) en utilisant un nombre d'extrudeuses
10 correspondant au nombre des couches constituant la pellicule stratifiée avec une filière annulaire ressemblant à celle décrite dans les demandes de brevet non examinées JA n° 47-34565 (1972) précitée et n° 55-46937 (1980). Chaque couche de forme cylindrique est extrudée par chaque
15 filière de chaque extrudeuse et après avoir soumis la couche externe (B) au rayonnement ionisant pour la réticuler, on la fait adhérer à la couche interne et à l'autre couche externe (A) par l'intermédiaire des deux couches adhésives correspondantes.

20 Dans le cas où on prépare des pellicules stratifiées plates, on extrude chaque couche à partir d'une filière en T connue décrite dans le brevet publié NA n° 55-47573 (1980) et après avoir soumis la couche externe (B) à un rayonnement ionisant pour la réticuler, on la stratifie avec la couche interne et l'autre couche externe (A)
25 par l'intermédiaire des deux couches adhésives correspondantes.

Les stades de préparation d'une pellicule stratifiée cylindrique sont décrits plus en détail en regard
30 de l'exemple suivant :

On extrude verticalement vers le bas à partir d'une filière annulaire une pellicule cylindrique destinée à former la couche externe (B), et, après l'avoir refroidie brusquement juste en dessous de la filière, on l'aplatit
35 avec une paire de rouleaux aplatisseurs et on la transfère

dans une chambre d'exposition comportant un blindage contre les rayonnements où on l'expose à un faisceau d'électrons produit par un accélérateur, l'exposition pouvant être effectuée non seulement avec un faisceau d'électrons accélérés mais également par tout autre rayonnement ionisant tant que la dose absorbée est suffisante pour effectuer la réticulation du polymère de la pellicule. L'unité de dose est le "rad" et 1 rad correspond à une quantité d'énergie de 100 ergs absorbée par 1 gramme de la pellicule exposée dans l'invention. Le symbole Mrad signifie 1×10^6 rads.

Ensuite, la pellicule cylindrique ainsi exposée et réticulée est conduite à une filière d'"enduction" en étant maintenue gonflée par une insufflation d'air insuffisante cependant pour provoquer une orientation transversale ou longitudinale. La filière d'"enduction" est un type de filières annulaires à tête d'équerre et ressemble à celle décrise dans la demande de brevet non examinée JA n° 55-46937 (1980) précitée. Dans la filière d'enduction, la pellicule est revêtue par l'adhésif, la couche d'étanchéité aux gaz et l'adhésif dans cet ordre. L'élément stratifié ainsi préparé, constitué de la couche réticulée la plus interne, de la couche d'adhésif, de la couche étanche aux gaz et d'une autre couche d'adhésif dans cet ordre, est conduit à la filière d'enduction finale dans laquelle la couche externe d'adhésif de l'élément stratifié est directement revêtue d'une couche d'un mélange contenant le copolymère d'éthylène et d'une α -oléfine. L'élément stratifié ainsi obtenu est refroidi dans un bain d'eau entre 15 et 25°C pour former une matière stratifiée cylindrique pliée à plat ayant une largeur pliée de 120 mm et une épaisseur de 240 à 980 μm . On la soumet à un étirage biaxial par gonflage pour obtenir une pellicule rétractable à chaud multistratifiée de forme cylindrique. Sinon, on revêt directement la couche externe réticulée (B) dans la filière d'enduction avec une pellicule stratifiée à trois couches constituée

de la couche de l'adhésif, de la couche étanche aux gaz et d'une autre couche d'adhésif dans cet ordre puis on revêt la pellicule stratifiée à quatre couches ainsi préparée avec la couche extérieure (A) pour obtenir une pellicule multistratifiée rétractable à chaud ayant la même composition que ci-dessus.

Comme la pellicule stratifiée rétractable à chaud obtenue selon l'invention a d'excellentes propriétés de résistance à l'huile, de résistance des soudures thermiques et d'étanchéité aux gaz, on l'utilise pour l'emballage de différents types d'aliments. En particulier, on l'utilise de façon particulièrement préférée comme matière pour l'emballage d'aliments gras nécessitant une stérilisation à température élevée avec d'excellents résultats.

15 L'invention est illustrée de façon plus détaillée par les exemples concrets non limitatifs suivants.

EXEMPLES 1 à 12 et EXEMPLES COMPARATIFS 1 à 6.

On extrude à l'état fondu à partir d'extrudeuses séparées quatre types de polymères ou de copolymères indiqués dans le tableau 1 ou quatre types de mélanges de ces polymères ou copolymères indiqués dans le tableau 1 pour former respectivement la couche externe (A), les couches adhésives, la couche interne et une autre couche externe (B) selon les combinaisons indiquées dans le tableau 2. On refroidit la matière extrudée en cylindre destinée à constituer la couche externe (B) dans un bain de refroidissement entre 15 et 25°C et on la plie à plat sous forme d'une pellicule cylindrique pliée ayant une largeur pliée de 120 mm et une épaisseur (pour une seule couche) de 70 à 300 µm. On fait passer la matière ainsi pliée à travers une chambre d'exposition pour la soumettre à une irradiation de 500 keV à la vitesse de 10,7 m/min, quatre fois. La matière absorbe donc une dose d'environ 6 Mrad. On conduit la matière ainsi exposée destinée à former la couche externe (B) à la filière d'enduction et on l'y revêt de

trois types de matières extrudées sous forme d'un cylindre, à savoir d'abord avec la matière de la couche adhésive, puis avec la matière de la couche d'étanchéité aux gaz puis avec la même matière pour la couche adhésive et finalement 5 avec la matière de l'autre couche externe (A). On refroidit ensuite la pellicule multistratifiée ainsi préparée dans un autre bain de refroidissement entre 15 et 25°C et on la plie à plat pour former une pellicule stratifiée cylindrique pliée ayant une largeur pliée de 120 mm et une épaisseur de 10 240 à 980 µm. On chauffe la pellicule stratifiée pendant environ 12 secondes en la faisant passer à travers un bain d'eau chaude à la température indiquée dans le tableau 2 à la vitesse de 5 m/min, puis on la fait passer entre une paire de rouleaux aplatisseurs n° 1 tournant à une vitesse 15 périphérique de 5 m/min, puis entre une paire de rouleaux aplatisseurs n° 2 tournant à une vitesse périphérique de 15 m/min, avec refroidissement par une atmosphère à la température ordinaire.

Au cours du passage entre les deux paires de 20 rouleaux aplatisseurs n° 1 et 2, la pellicule stratifiée cylindrique est étirée à raison de trois fois dans la direction de la machine et étirée simultanément transversalement à raison de 3,3 fois par de l'air qui y est introduit pour provoquer un gonflement. La pellicule stratifiée 25 à étirage biaxial ainsi obtenue a une largeur pliée d'environ 360 mm et une épaisseur d'environ 24 à 98 µm.

Le tableau 1 montre les propriétés physiques des polymères et copolymères utilisés dans les exemples ; le tableau 2 montre la constitution des couches respectives 30 des pellicules stratifiées ; le tableau 3 montre les procédés d'examen des propriétés physiques des pellicules stratifiées ainsi obtenues et le tableau 4 montre les résultats de l'examen des produits finals.

De plus, les exemples comparatifs 1 à 6 sont 35 des essais caractéristiques effectués chacun avec des

combinaisons de composés de la pellicule stratifiée autres que celles conformes à l'invention.

Comme indiqué dans le tableau 4, dans les exemples 1 à 12, toutes les pellicules stratifiées rétractables 5 à chaud de l'invention ont d'excellentes propriétés d'extensibilité, de résistance à l'huile, de résistance des soudures thermiques et d'étanchéité aux gaz et présentent un retrait thermique suffisant à 90°C.

D'autre part, dans l'exemple comparatif 1, la 10 couche externe est composée d'un mélange d'EVA et de polyéthylène basse densité ayant un point de fusion cristalline inférieur à 110°C et dans l'exemple comparatif 2, la couche la plus externe est composée uniquement d'EVA.

Par conséquent, les deux échantillons correspondant respectivement aux exemples comparatifs 1 et 2 ont 15 une résistance médiocre des soudures thermiques.

Dans l'exemple comparatif 3, comme la couche externe (B) composée de LLDPE n'a pas été exposée à un rayonnement ionisant et n'est donc pas réticulée, l'étirage 20 de l'échantillon est instable et de plus, comme la quantité de LLDPE contenue dans le mélange des résines composant l'autre couche externe (A) est de 10 % en poids, la résistance à l'huile de la couche externe (A) est mauvaise.

Dans l'exemple comparatif 4, par suite de l'exposition 25 de la couche externe (B) au rayonnement ionisant pour effectuer la réticulation, la résistance à l'huile de la couche externe (B) est excellente, cependant comme l'autre couche externe (A) est composée uniquement d'EVA, sa résistance à l'huile est mauvaise.

Le stratifié de l'exemple comparatif 5 a une 30 mauvaise résistance à l'huile du côté de la couche externe (A) et présente une exfoliation interfaciale accompagnée d'une diminution de la résistance des soudures thermiques due à l'absence des deux couches adhésives.

La pellicule stratifiée de l'exemple comparatif 35

2516017

14

6 a une mauvaise résistance à l'huile car on emploie uniquement de l'EVA pour préparer la couche externe (A).

5

10

15

20

25

30

35

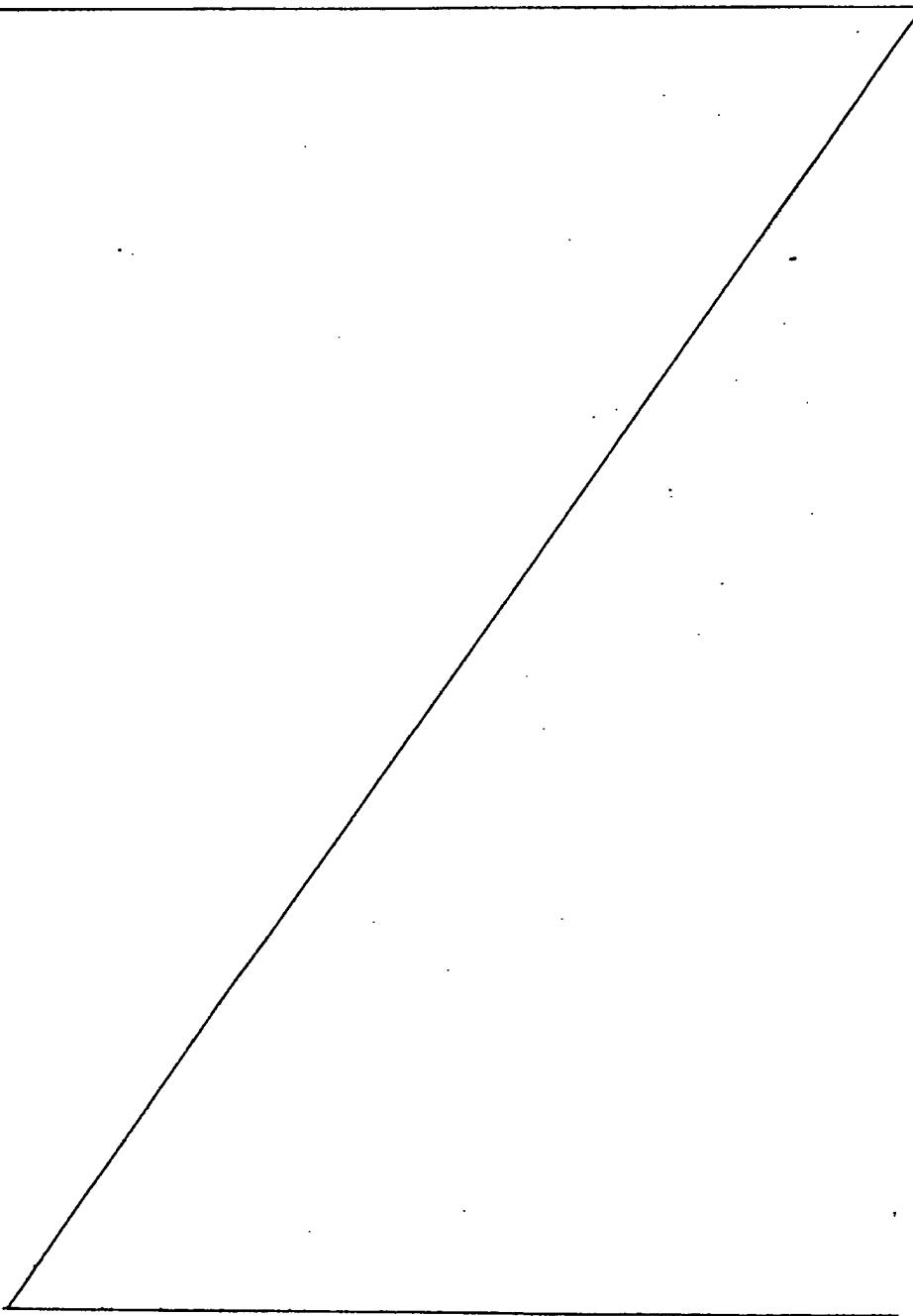


TABLEAU 1 : PROPRIETES PHYSIQUES DES POLYMERES ET COPOLYMERES

Polymer ou copolymer	Index utilisé dans le tableau 2	Indice de fluidité (g/10 min)	Densité	Teneur en motifs d'acétate de vinyle (% en poids)	Point de fusion cristalline (°C)
Copolymer de chlorure de vinylidène *1)	co-PVD-1	-	-	-	-
Copolymer de chlorure de vinylidène *	co-PVD-2	-	-	-	-
Copolymer d'éthylène et d'alcool vinylique *3)	co-PE-VOH	5,8	1,14	-	160
LLDPE *4)	LLDPE-1	2,5	0,922	-	122
LLDPE *5)	LLDPE-2	0,7	0,922	-	120
Passe densité polyéthylène	PE	1,2	0,922	-	107
EVA	EVA-1	0,3	0,93	3	103
EVA	EVA-2	3,8	0,93	3,5	101
EVA	EVA-3	0,5	0,93	5	97
EVA	EVA-4	2,0	0,93	5	97
EVA	EVA-5	3,3	0,93	6	95
EVA	EVA-6	0,2	0,93	8	94

TABLEAU 1 (suite)

EVA	EVA-7	1,5	0,93	10	91
EVA	EVA-8	3	0,93	10	90
EVA	EVA-9	0,35	0,94	12	85
EVA	EVA-10	0,8	0,94	12	85
EVA	EVA-11	1,1	0,94	15	82
EVA	EVA-12	3	0,94	15	82
EVA	EVA-13	6	0,95	28	-
EVA modifié par un acide carboxylique ^{*6})	mod-EVA	15	0,97	19	-

Nota : * 1 Un mélange de 100 parties en poids d'un copolymère de 85 % en poids de chlorure de vinylidène et de 15 % en poids de chlorure de vinyle, et de 1 partie en poids d'huile de soja époxydée.

* 2 Un mélange de 100 parties en poids d'un copolymère de 80 % en poids de chlorure de vinylidène et 20 % en poids de chlorure de vinyle, et de 0,5 partie en poids d'huile de soja époxydée.

* 3 Vendu sous la marque déposée d'EVAL® par KURARE Company.

* 4 Polyéthylène bas poids moléculaire linéaire vendu sous le nom de marque ULTRIX® par MITSUI Petrochem. Company.

* 5 Un autre polyéthylène bas poids moléculaire linéaire vendu sous la marque déposée de NEXEX® par la même compagnie.

* 6 Un adhésif vendu sous la marque déposée d'ADMER® par la même compagnie que ci-dessus.

TABLEAU 2
**CONSTITUTION DE CHAQUE COUCHE ET TEMPERATURE DU BAIN-MARIE ; LES VALEURS ENTRE PARENTHESES SONT LES
PRAISEURS EN μm**

Exem ple No.	Couche externe (A)	Constitution			Température au bain- marie ($^{\circ}\text{C}$)
		Couches adhésives	Couche intérieure	Couches adhésives	
1 LLDPE-1:EVA-4=3:7 (10)	EVA-4:EVA-13=5:5 (1)	co-PVD-1 (3)	EVA-4:EVA-13=5:5 (1)	Exp LLDPE-1:EVA-1=3:7 (10)	95 à 97
2 LLDPE-2:EVA-2=4:6 (10)	comme ci-dessus (1)	comme ci-dessus (6)	comme ci-dessus (1)	Exp LLDPE-2:EVA-2=3:7 (20)	96 à 98
3 LLDPE-1:EVA-5=4:6 (12)	comme ci-dessus (2)	co-PVD-2 (10)	comme ci-dessus (2)	Exp LLDPE-1:EVA-3=3:7 (34)	94 à 96
4 LLDPE-1:EVA-9=6:4 (24)	EVA-12 (3)	comme ci-dessus (28)	EVA-12 (3)	Exp LLDPE-1:EVA-6=4:6 (40)	95 à 97
5 LLDPE-2:EVA-7=3:7 (14)	comme ci-dessus (2)	comme ci-dessus (10)	comme ci-dessus (2)	Exp LLDPE-2:EVA-7=2:8 (32)	91 à 93
6 LLDPE-1:EVA-10=5:5 (15)	EVA-8:modEVA=5:5 (2)	comme ci-dessus (6)	EVA-8:mod-EVA=5:5 (2)	Exp LLDPE-1:EVA-10=5:5 (15)	95 à 97
7 LLDPE-2:EVA-11=7:3 (10)	comme ci-dessus (1)	comme ci-dessus (8)	comme ci-dessus (1)	Exp LLDPE-2:EVA-9=3:7 (20)	95 à 97
8 LLDPE-1:EVA-7=2:8 (15)	EVA-12 (2)	comme ci-dessus (8)	EVA-12 (2)	Exp EVA-7 (33)	90 à 92
9 LLDPE-1:EVA-4=2:8 (12)	comme ci-dessus (1)	comme ci-dessus (10)	comme ci-dessus (1)	Exp LLDPE-1 (7)	96 à 98
10 LLDPE-1:EVA-10=5:5 (10)	comme ci-dessus (1)	comme ci-dessus (8)	comme ci-dessus (1)	Exp EVA-6 (25)	90 à 92

11	LLDPE-1:EVA-7=2:8 (9)	mod-EVA (1)	co-PE-VOH (4)	mod-EVA (1)	Exp LLDPE-1:EVA-3=2:8 (15)	96 à 98
12	LLDPE-1:EVA-11=3:7 (9)	EVA-8:mod-EVA=5:5 (1)	comme ci-dessus EVA-8:mod-EVA=5:5 (4)	comme ci-dessus EVA-8:mod-EVA=5:5 (1)	Exp LLDPE-1:EVA-4=3:7 (15)	97 à 98
Exemple compara-tif	PE:EVA-7=1:9 (2)	EVA-12 (2)	co-PVD-2 (10)	EVA-12 (2)	PE:EVA-7=2:8 (26)	90 à 92
1						
2	EVA-7 (15)	comme ci-dessus (2)	comme ci-dessus (8)	comme ci-dessus (2)	EVA-7 (33)	90 à 92
3	LLDPE-1:EVA-7=1:9 (12)	comme ci-dessus (1)	comme ci-dessus (10)	comme ci-dessus (1)	LLDPE-1 (7)	97 à 98
4	EVA-7 (15)	comme ci-dessus (15)	comme ci-dessus (10)	néant	Exp EVA-7 (35)	91 à 93
5	comme ci-dessus (15)	comme ci-dessus (10)	comme ci-dessus (10)	néant	Exp PE:EVA-4=2:8 (35)	92 à 94
6	comme ci-dessus (9)	mod-EVA (1)	co-PE-VOH (4)	mod-EVA (1)	Exp EVA-7 (15)	96 à 98

18

- * 1) : LLDPE-1 : EVA-4 = 3 : 7 indique que le polymère de la couche externe (A) est un mélange de 3 parties en poids de LLDPE-1 (polyéthylène bas poids moléculaire linéaire, UIZTEX et de 7 parties en poids d'EVA-7 (voir le tableau 1).
- * 2) : Exp LLDPE-1 : EVA-1 = 3 : 7 indique que le polymère de la couche externe (B) est un mélange de 3 parties en poids de LLDPE-1 (voir ci-dessus) et de 7 parties en poids de EVA-1, et la couche a été exposée à un faisceau d'électrons.

TABLEAU 3 : METHODES DE DETERMINATION DES PROPRIETES PHYSIQUES

Propriétés physiques	Méthode de détermination
Retrait dans l'eau chaude	On plonge 20 échantillons du produit (pellicule) de 10×10 cm dans de l'eau chaude à 90°C pendant une minute à l'état relâché et on détermine la rétraction de l'échantillon en longueur et en largeur par rapport aux dimensions d'origine, la valeur étant exprimée par une moyenne
Résistance à l'huile	On étire sur un châssis trois échantillons du produit et après les avoir revêtus de saindoux, on les plonge dans de l'eau chaude à 90°C respectivement pendant 3 secondes, 3 minutes et 10 minutes. On examine l'aspect des couches extérieures des échantillons ainsi plongés pour déterminer la présence ou l'absence d'altérations et de dommage. L'échantillon de chaque exemple ne présentant ni altération ni dommage jugé comme excellent après 10 minutes d'immersion, bon après 3 minutes d'immersion, assez bon après 3 secondes d'immersion et mauvais lorsqu'un dommage ou une altération quelconques sont observés après 3 secondes d'immersion
Résistance des soudures thermiques	1° On plonge 10 échantillons de porc emballés dans chaque échantillon de la pellicule stratifiée dans de l'eau chaude à 90°C pendant 3 secondes puis on refroidit à la température de la pièce pour examiner le nombre d'emballages ayant des parties rompues dans la région soudée à chaud. 2° On effectue le même essai sur 10 pâtés à la viande emballés et pendant 3 minutes au lieu de 3 secondes. 3° On effectue le même test sur 10 échantillons de porc rôti emballés mais pendant 10 minutes au lieu de 3 minutes. Parmi les 30 articles emballés étudiés, un lot dans lequel on n'observe pas de partie rompue est jugé comme excellent ; un lot dans lequel on observe une partie rompue uniquement dans les tests 2° et 3° est considéré comme bon ; un lot dans lequel on n'observe de partie rompue que dans le test 3° est jugé comme assez bon et un lot dans lequel un nombre net de parties rompues est observé dans le test 3° est considéré comme mauvais.

TABLEAU 4 : RESULTATS DES TESTS DE PERFORMANCE

Exem- ple No.	Extensibilité	Rétraction à chaud (%)		Résistance à l'huile		Résistance des soudures thermiques	Etanchéité au gaz
		L	T	Couche (A)	Couche (B)		
1	extensible	35	37	excellente	excellente	excellente	68
2	"	32	34	excellente	excellente	excellente	34
3	"	34	40	excellente	excellente	excellente	42
4	"	32	38	excellente	excellente	excellente	15
5	"	43	47	excellente	excellente	bonne	42
6	"	31	36	excellente	excellente	excellente	70
7	"	32	37	excellente	excellente	excellente	53
8	"	45	48	bonne	excellente	assez bonne	53
9	"	30	32	bonne	excellente	excellente	42
10	"	47	52	excellente	excellente	bonne	53
11	"	20	25	bonne	excellente	excellente	60
12	"	16	23	excellente	excellente	excellente	60

TABLEAU 4 (suite)

Exem- ple compa- ratif							
1	extensible	43	47	mauvaise	mauvaise	mauvaise	42
2	"	47	54	"	"	"	53
3	"	29	35	"	excellente	excellente	42
4	"	46	49	"	excellente	assez bonne	42
5	"	44	48	"	excellente	mauvaise	42
6	"	19	22	"	excellente	assez bonne	60

REVENDICATIONS

1. Pellicule stratifiée rétractable à chaud excellente par ses propriétés d'étanchéité aux gaz, de résistance à l'huile et de résistance des soudures thermiques, caractérisée en ce qu'elle comprend une couche interne faite d'une résine étanche aux gaz qui est un copolymère de chlorure de vinylidène ou un copolymère d'éthylène et d'alcool vinylique, une couche externe (A) faite d'une résine qui est un copolymère (I) d'éthylène et d' α -oléfine ayant une densité de 0,900 à 0,950 et un point de fusion cristalline de 110 à 130°C ou un mélange de plus de 20 % en poids du copolymère (I) et de moins de 80 % en poids d'un copolymère (II) d'éthylène et d'acétate de vinyle ayant un point de fusion cristalline de 80 à 103°C, les autres couches externes (B) étant faites d'une résine qui est une matière réticulée formée à partir d'un polymère choisi parmi le groupe constitué par le copolymère (I), le copolymère (II) et les mélanges du copolymère (I) et du copolymère (II) par exposition du polymère à un rayonnement ionisant, et deux couches adhésives déposées entre la couche interne et les couches externes (A) et (B).

2. Pellicule stratifiée rétractable à chaud selon la revendication 1, caractérisée en ce que ladite couche externe (B) est faite d'une matière réticulée formée à partir du copolymère (II) par exposition du copolymère (II) à un rayonnement ionisant.

3. Pellicule stratifiée rétractable à chaud selon la revendication 1, caractérisée en ce que ladite couche externe (B) est faite d'une matière réticulée formée à partir du copolymère (I) par exposition du copolymère (I) à un rayonnement ionisant.

4. Pellicule stratifiée rétractable à chaud selon la revendication 1, caractérisée en ce que ladite couche externe (B) est faite d'une matière réticulée formée d'un mélange de 20 à 70 % en poids du copolymère (I) et

de 80 à 30 % en poids du copolymère (II) par exposition du mélange à un rayonnement ionisant.

5. Pellicule stratifiée rétractable à chaud selon l'une quelconque des revendications 1, 2 et 4, caractérisée en ce que ledit copolymère (II) utilisé comme matière pour la couche externe (B) est choisi parmi le groupe ayant une relation entre la teneur (% en poids) des motifs d'acétate de vinyle du copolymère et son indice de fluidité (g/10 min) compris dans la gamme heptagonale délimitée par les sept points A(3 ; 0,2), B(12 ; 0,2), C(12 ; 0,5), D(9 ; 0,5), E(5 ; 2,0), F(5 ; 4,0), et G(3 ; 4,0) sur un plan où ladite teneur en acétate de vinyle est représentée en abscisses et ledit indice de fluidité en ordonnées.
- 15 6. Pellicule stratifiée rétractable à chaud selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que ledit copolymère (I) est un copolymère d'éthylène et d'une α -oléfine ayant 4 à 18 atomes de carbone.
- 20 7. Pellicule stratifiée rétractable à chaud selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que ladite couche adhésive est choisie parmi une polyoléfine modifiée par un acide carboxylique et les copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle.

PL. UNIQUE

2516017

